

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-207313
(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/08

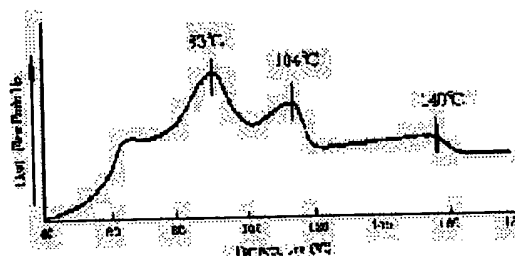
(21)Application number : 2001-000964 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 09.01.2001 (72)Inventor : NAKANISHI TSUNEO
OKUBO NOBUYUKI
KONUMA TSUTOMU
YAMAZAKI KATSUHISA
HIRATSUKA KAORI
TANIGAWA HIROHIDE

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner that is excellent in fixability and offset resistance and that hardly sticks to a fixing member, etc., even in long term endurance running.

SOLUTION: In an endothermic peak during a temperature rise of a DSC curve measured by a differential scanning calorimeter, the toner containing at least a binding resin and wax has a first endothermic peak P1 in a temperature range of 60 to 90° C, a second endothermic peak P2 in a temperature range of 90 to 120° C, and a third endothermic peak P3 in a temperature range of 120 to 150° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Searching PAJ

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-207313
(P2002-207313A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-984(P2001-964)

(22) 出願日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 中西 恒雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 大久保 信之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

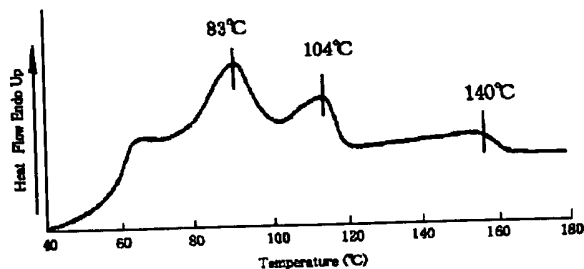
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着性と耐オフセット性に優れ、且つ、長期の耐久を行っても定着部材等へ付着しにくいトナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂とワックスを含有するトナーにおいて、該トナーは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関し、60～90℃の温度領域に第一の吸熱ピークP₁を持ち、90～120℃の温度領域に第二の吸熱ピークP₂を持ち、120～150℃の温度領域に第三の吸熱ピークP₃を持つことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂とワックスを含有するトナーにおいて、該トナーは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、60～90℃の温度領域に第一の吸熱ピークP₁を持ち、90～120℃の温度領域に第二の吸熱ピークP₂を持ち、120～160℃の温度領域に第三の吸熱ピークP₃を持つことを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークP₁、P₂、P₃において、P₁とP₂のピーク温度差が10℃以上であり、P₂とP₃のピーク温度差が10℃以上であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該結着樹脂成分100質量部に対し、ワックスを0.2～20質量部含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該結着樹脂成分100質量部に対し、ワックスを1～10質量部含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項5】 該ワックスの25℃における針入度が10mm未満であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該ワックスのGPCにより測定される数平均分子量がポリエチレン換算で、100～3000であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該トナーのTHF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量3,000～50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量50,000～10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該トナーのTHF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量3,000～30,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000～5,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 少なくとも結着樹脂とワックスを含有するトナーにおいて、該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の最大吸熱ピーク温度が異なる少なくとも3種類のワックスから成り、60～90℃の温度領域に最大吸熱ピークP_Aを持つワックスAと、90～120℃の温度領域に最大吸熱ピークP_Bを持つワックスBと、120～160℃の温度領域に最大吸熱ピークP_Cを持つワックスCで構成されることを特徴とするトナー。

【請求項10】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の最大吸熱ピークP_A、P_B、P_Cにおいて、P_AとP_Bのピーク温度差が10℃以

上であり、P_BとP_Cのピーク温度差が10℃以上であることを特徴とする請求項9に記載のトナー。

【請求項11】 該結着樹脂成分100質量部に対し、ワックスを0.2～20質量部含有することを特徴とする請求項9又は10に記載のトナー。

【請求項12】 該結着樹脂成分100質量部に対し、ワックスを1～10質量部含有することを特徴とする請求項9又は10に記載のトナー。

【請求項13】 該ワックスの25℃における針入度が、ワックスAは10mm未満であり、ワックスBは7mm未満であり、ワックスCは5mm未満であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該ワックスのGPCにより測定される数平均分子量がポリエチレン換算で、ワックスAは100～1000であり、ワックスBは500～1500であり、ワックスCは700～3000であることを特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該トナーのTHF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量3,000～50,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量50,000～10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該トナーのTHF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量3,000～30,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000～5,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該ワックスの組成が、ワックスAはパラフィンワックス、フィッシャートロブシュワックス、ポリオレフィンワックス、または官能基を有するワックスであり、ワックスBはフィッシャートロブシュワックスまたはポリエチレンワックスであり、ワックスCはフィッシャートロブシュワックスまたはポリオレフィンワックスであることを特徴とする請求項9乃至16のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、またはトナージェット方式記録法の如き画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真法を用いた機器は、オリジナル原稿を複写するための複写機以外にも、コンピューターの出力用のプリンター、ファクシミリなどにも使われ始めた。そのため、より小型、より軽量、そしてより高速、より高信頼性が厳しく追及されており、機械はさまざまな点で、よりシンプルな要素で構成されるよう

になってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、より優れた機械が成り立たなくなっている。

【0003】例えば、デジタルプリンター及び高細密画像のコピーにおいてトナーに要求される性能のうち、最も重要なものに、定着性能及び耐オフセット性能がある。定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。この熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は、熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機においても非常に有効である。

【0004】従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂などで形成し、更にその表面にオフセット防止剤及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を皮膜することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になる等の問題点を有している。

【0005】そこでシリコンオイル供給装置等を用いず、代わりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の離型剤を添加しようという方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルムングやキャリアやスリーブ等のトナー担持体表面を汚染し、画像が劣化し、実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを、巻き取り式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0006】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮すると、これらの補助的な装置すら除去することが好ましい。従ってトナーの定着性、耐オフセット性などの更なる向上がなければ対応しきれず、それはトナーのバインダー樹脂や離型剤の更なる改良がなければ実現することが困難である。

【0007】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0008】これらのワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、現像性が悪化したりしていた。

【0009】また、低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーとして、例えば特公昭52-3305号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭62-100775号公報、特開平4-124676号公報、特開平4-299357号公報、特開平4-362953号公報、特開平5-197192号公報等の技術が開示されている。

【0010】しかし、これらのトナーにおいても、全ての性能を満足し得るものではなく、何らかの問題点を生じていた。例えば、耐高温オフセット性や現像性は優れていたが低温定着性が今一步であったり、耐低温オフセット性や低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、現像性が低下する等の弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったり、遊離ワックス成分によるトナーコート不均一のためにブロッチが発生し、画像欠陥を生じたり、画像上にカブリが生じたりしていた。

【0011】これらのトナーに含有されているワックス類は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、単に幅広いまたは偏った温度領域にワックス成分が存在しているため、前記の性能を満足させるには足りないものであったり、あるいは劣化させる成分や効果の少ない成分を多く含んでいた。

【0012】また、特開平8-278657号公報、特開平8-334919号公報、特開平8-334920号公報等には、低温定着性及び耐オフセット性に優れたトナーを得るために、2種類以上のワックス成分をトナーに含有させることが提案されている。また、特開平7-281478号公報には、定着下限温度を下げ、ホットオフセット温度を高くするために、ポリプロピレン系樹脂と酸変性したポリエチレン系樹脂をトナー用の離型剤として使用することが提案されている。また、特開平8-166686号公報には、特定のモノマー構成より成るポリエステル樹脂と酸価を持つ2種の異なる軟化点のオフセット防止剤を含むトナーが提案されている。

【0013】しかしながら、これらの離型剤を使ったトナーでは確かに低温定着性と耐高温オフセット性の幅は拡大するものの、各々のワックス成分をトナー中に均一に分散させることが困難であり、分散不良に伴うカブリの増大や現像性の悪化を引き起こす場合があった。また、複写機やプリンター等の装置中の定着器ローラー（加熱ローラー、加圧ローラー等）や紙送りローラー、コロ部材等へのトナー汚染、付着については何ら解決手段が示されていない。

【0014】加熱ローラーや加圧ローラー、フィルムを介した加熱方式の定着においては、トナー像は熔融状態でローラーやフィルム表面と接触するため、トナー像の一部がローラーやフィルム表面に付着し、転移し、次の被定着シートを汚すことがある。

【0015】近年、複写機やプリンター用の転写紙には、漂白剤として炭酸カルシウムなどが含有されている。この炭酸カルシウムやタルクなどの不純物が定着ローラー、加圧ローラー、定着フィルムなどの定着部材に付着すると、これらの定着部材にトナーが付着しやすくなり、付着したトナーは通紙により紙に移され、結果として画像を汚してしまうことがある。従って加熱ローラーや加圧ローラー、フィルム表面にトナーが付着しないようにすることが、加熱定着方式の必須条件の一つとされている。

【0016】つまり、定着性と耐オフセット性に優れ、且つ、長期の耐久を行っても定着部材等へ付着しにくいトナーが必要となっている。

【0017】

【課題が解決しようとする課題】本発明の目的は、定着性と耐オフセット性に優れ、且つ、長期の耐久を行っても定着部材等へ付着しにくいトナーを提供することにある。

【0018】本発明の目的は、微粒子化に対しても良好な現像性を維持できるトナーを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の発明は、少なくとも結着樹脂とワックスを含有するトナーにおいて、該トナーは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、60～90℃の温度領域に第一の吸熱ピークP₁を持ち、90～120℃の温度領域に第二の吸熱ピークP₂を持ち、120～160℃の温度領域に第三の吸熱ピークP₃を持つことを特徴とするトナーに関する。

【0020】本発明の第二の発明は、少なくとも結着樹脂とワックスを含有するトナーにおいて、該ワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の最大吸熱ピーク温度が異なる少なくとも3種類のワックスから成り、60～90℃の温度領域に最大吸熱ピークP₁を持つワックスAと、90～120℃の温度領域に最大吸熱ピークP₂を持つワックスBと、120～160℃の温度領域に最大吸熱ピークP₃を持つワックスCで構成されることを特徴とするトナーに関する。

【0021】

【発明の実施の形態】デジタルプリンター及び複写機での定着工程においては、トナーの熱特性や熱的挙動を知ることが、トナー設計上極めて重要である。トナーの熱特性や熱的挙動は、トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC吸熱曲線により観測することができ、トナーの熱のやり取りとトナーの状態変化を知ることができ

る。特に昇温時には、ワックスの転移・融解に伴う吸熱ピークが観測され、トナーに熱を与えた時の変化を知ることができる。したがって、トナーのDSC曲線により、トナーの熱に対する電子写真特性に関する知見が得られる。

【0022】本発明の第一の発明では、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線の昇温時の3つの温度領域、すなわち①60～90℃、②90～120℃、③120～160℃を重視する。

①60～90℃の温度領域は、定着時にトナーが熔融し始める温度領域であり、主にトナーの定着性に寄与し、コールドスタート時や定着器が冷えた時の定着性に影響する。

②90～120℃の温度領域は、トナーが熔融する通常の温度領域であり、主に通常定着時の離型性に寄与し、実使用の定着部材汚れに影響する。

③120～160℃の温度領域は、トナーの高温定着時の温度領域であり、主にトナーの高温定着時の離型性に寄与し、オーバーシュートや端部昇温での耐オフセット性に影響する。

【0023】本発明のトナーは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、60～90℃の温度領域に第一の吸熱ピークP₁を持ち、90～120℃の温度領域に第二の吸熱ピークP₂を持ち、120～150℃の温度領域に第三の吸熱ピークP₃を持つことを特徴とする。吸熱ピークの好ましい温度領域としては、第一の吸熱ピークP₁は65～85℃、更に好ましくは70～80℃であり、第二の吸熱ピークP₂は92～115℃、更に好ましくは95～110℃であり、第三の吸熱ピークP₃は120～155℃、更に好ましくは125～150℃である。

【0024】これら3つの吸熱ピークのうち、60～90℃、好ましくは65～85℃、更に好ましくは70～80℃という低温度領域の吸熱ピークP₁を発現するワックス成分が可塑化作用を発揮し、トナーの低温定着性に寄与し、また保存安定性を保証する。トナーの第一の吸熱ピークP₁のピーク温度が60℃未満である場合、可塑化作用が強すぎてトナーがブロッキングしてしまう、また耐オフセット性も低下する。反対に、トナーの第一の吸熱ピークP₁のピーク温度が90℃を超えてしまうと、定着部材汚れ防止との機能分離効果が現れにくく、所望の定着性能が得られなくなる。

【0025】また、90～120℃、好ましくは92～115℃、更に好ましくは95～110℃という中温度領域の吸熱ピークP₂を発現するワックス成分がトナーの定着部材への付着・融着による汚れを高度に防止し、長期の耐久を行っても定着部材を汚すことがなく、従って画像を汚すことがない。トナーの第二の吸熱ピークP₂のピーク温度が90℃未満である場合、定着性能との機能分離効果が現れにくく、所望の定着部材汚れ防止効

果が得られなくなる。反対に、トナーの第二の吸熱ピーク P_2 のピーク温度が 120°C を超えてしまうと、耐オフセット性能との機能分離効果が現れにくく、所望の定着部材汚れ防止効果が得られなくなる。

【0026】更に、 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 155^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $125\sim 150^\circ\text{C}$ という高温領域の吸熱ピーク P_3 を発現するワックス成分が高温時の離型作用に対する効果を発揮し、トナーの耐オフセット性に寄与し、高温時のオフセットによる画像汚れを防止する。トナーの第三の吸熱ピーク P_3 のピーク温度が 120°C 未満である場合、定着部材汚れ防止との機能分離効果が現れにくく、所望の耐オフセット性能が得られなくなる。反対に、トナーの第三の吸熱ピーク P_3 のピーク温度が 160°C を超えてしまうと、ワックスの相分離がうまくいかず、耐オフセット効果が発揮できない。

【0027】これらの吸熱ピーク P_1 、 P_2 、 P_3 の温度差をそれぞれ 10°C 以上、より好ましくは 15°C 以上とすることで、更に好ましくは 20°C 以上であるが、所望の定着性能、耐オフセット性能、定着部材汚れ防止といった機能を分離させることができ、バランスの良いトナーを得ることができる。ピーク温度差が 10°C 未満では、機能分離効果が減少する。

【0028】本発明は次に述べる第二の発明のワックスの構成を有するトナーによっても達成できる。

【0029】加熱定着工程においては、使用するワックスの熱特性や熱的挙動を知ることが、トナー用ワックスの設計上極めて重要である。ワックスの熱特性や熱的挙動は、ワックスの示差走査熱量計により測定される DSC 吸熱曲線により観測することができ、ワックスの熱のやり取りとワックスの状態変化を知ることができる。特に昇温時には、ワックスの転移・融解に伴う吸熱ピークが観測され、ワックスに熱を与えた時の変化を知ることができる。したがって、ワックスの DSC 曲線により、トナー中のワックス成分の熱に対する電子写真特性に関する知見が得られる。

【0030】本発明の第二の発明のトナーに使用するワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるワックスの DSC 曲線の昇温時の最大吸熱ピーク温度が異なる少なくとも 3 種類のワックスから成り、 $60\sim 90^\circ\text{C}$ の温度領域に最大吸熱ピーク P_A を持つワックス A と、 $90\sim 120^\circ\text{C}$ の温度領域に最大吸熱ピーク P_B を持つワックス B と、 $120\sim 160^\circ\text{C}$ の温度領域に最大吸熱ピーク P_C を持つワックス C で構成されることを特徴とする。ワックスの最大吸熱ピークの好ましい温度領域としては、ワックス A の最大吸熱ピーク P_A が $65\sim 85^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $70\sim 80^\circ\text{C}$ であり、ワックス B の最大吸熱ピーク P_B が $92\sim 115^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $95\sim 110^\circ\text{C}$ であり、ワックス C の最大吸熱ピーク P_C が $120\sim 155^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $125\sim 150^\circ\text{C}$

$^\circ\text{C}$ である。

【0031】これらの 3 種類のワックスのうち、 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $65\sim 85^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $70\sim 80^\circ\text{C}$ という低温領域に最大吸熱ピーク P_A を持つワックス A が可塑化作用を発揮し、トナーの低温定着性及び保存安定性に寄与する。ワックス A の最大吸熱ピーク P_A のピーク温度が 60°C 未満である場合、可塑化作用が強すぎてトナーがブロッキングしてしまい、また耐オフセット性も低下する。反対に、ワックス A の最大吸熱ピーク P_A のピーク温度が 90°C を超えてしまうと、定着部材汚れ防止との機能分離効果が現れにくく、所望の定着性能が得られなくなる。

【0032】また、 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $92\sim 115^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $95\sim 110^\circ\text{C}$ という中温度領域に最大吸熱ピーク P_B を持つワックス B がトナーの定着部材への付着・融着による汚れを高度に防止する。ワックス B がこの温度範囲に吸熱ピークを持つことにより、トナーが加熱定着する時にワックスが迅速にトナー表面にしみだすことができ、かつ適度な離型効果を有するためにトナーと定着部材との付着を抑制することができる。ワックス B の最大吸熱ピーク P_B のピーク温度が 90°C 未満である場合、定着性能との機能分離効果が現れにくく、またトナー全体を可塑化させすぎてしまい、所望の定着部材汚れ防止効果が得られなくなる。反対に、ワックス B の最大吸熱ピーク P_B のピーク温度が 120°C を超えてしまうと、耐オフセット性能との機能分離効果が現れにくく、所望の定着部材汚れ防止効果が得られなくなり、耐オフセット性も低下する。

【0033】更に、 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 155^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $125\sim 150^\circ\text{C}$ という高温領域に最大吸熱ピーク P_C を持つワックス C が離型作用に対する効果を発揮し、トナーの耐オフセット性に寄与する。ワックス C の最大吸熱ピーク P_C のピーク温度が 120°C 未満である場合、定着部材汚れ防止との機能分離効果が現れにくく、所望の耐オフセット性能が得られなくなる。反対に、ワックス C の最大吸熱ピーク P_C のピーク温度が 160°C を超えてしまうと、ワックスの相分離がうまくいかずに離型効果が低減し、耐オフセット効果が発揮できない。

【0034】低温領域に最大吸熱ピーク P_A を持つワックス A と高温領域に最大吸熱ピーク P_C を持つワックス C の 2 種類をトナー中に含有させるだけでも定着性、耐オフセット性、定着部材汚れの防止をある程度達成することは可能ではあるが、ピーク温度差が大きすぎるため、トナーを熔融混練する際の融解しやすさに差が生じることから、両者をトナー中に均一に分散させることが困難となり、ワックス A のみ、ワックス C のみで偏析して存在することがあり、このためトナーの帯電不良やカブリを生じることがある。

【0035】そこで、ワックス A とワックス C に加え

て、中間の温度領域に最大吸熱ピーク P_3 を持つワックスBを併用することにより、3種類のワックスを良好に分散させることができる。また、ワックスの可塑作用や離型作用がより効果的に働くため、各々のワックスが持つ機能（ワックスAは定着性能、ワックスBは定着部材汚れ防止、ワックスCは耐オフセット性能）を、それぞれ単独で用いるよりも、相乗的に向上させることができる。

【0036】更に、各々のワックスの最大吸熱ピーク P_1 、 P_2 、 P_3 の温度差をそれぞれ 10°C 以上、より好ましくは 15°C 以上、更に好ましくは 20°C 以上とすることで、所望の定着性能、耐オフセット性能、定着部材汚れ防止といった機能を分離させることができ、バランスの良いトナーを得ることができる。ピーク温度差が 10°C 未満では、機能分離効果が減少する。

【0037】トナーのDSC曲線における吸熱ピークは、トナーに含有させたワックスの融解に伴う熱的挙動を示している。本発明の第一の発明のトナーのような3つのDSC吸熱ピーク P_1 ($60\sim 90^\circ\text{C}$)、 P_2 ($90\sim 120^\circ\text{C}$)、 P_3 ($120\sim 160^\circ\text{C}$) を持たせるのに、例えば吸熱ピーク幅の大きいワックスや、サブピークを有するワックスを用いて2種類以下のワックスでも達成することは可能であり、定着性、耐オフセット性、定着部材汚れ防止を満足することも可能ではある。例えば、 $60\sim 120^\circ\text{C}$ にピークを有するワックス、 $90\sim 160^\circ\text{C}$ にピークを有し、幅広いピークや複数のピークを有するワックスを用いることで達成できる。しかしながら、前述したような、3種類のワックスを用いる方が相乗効果が大きくなり、より大きな効果が期待でき、より好ましい。また、最大吸熱ピーク温度の異なる3種類のワックスを用いてトナー化した時、トナーのDSC曲線の吸熱ピークが3つにならない場合もあるが、この場合であっても本発明の効果は発揮される。また、この時、トナーの吸熱ピークが第一の発明の如くのトナーのDSCピークを有せば、より優れた、定着性、耐オフセット性、定着部材汚れ防止効果を得られる。

【0038】従って、定着性、耐オフセット性、定着部材汚れ防止を最も向上させるためには、トナーに含有させるワックス成分としては、ワックスA（最大吸熱ピーク P_1 が $60\sim 90^\circ\text{C}$ ）、ワックスB（最大吸熱ピーク P_2 が $90\sim 120^\circ\text{C}$ ）、ワックスC（最大吸熱ピーク P_3 が $120\sim 160^\circ\text{C}$ ）の3つを使用し、トナーに3つのDSC吸熱ピーク P_1 ($60\sim 90^\circ\text{C}$)、 P_2 ($90\sim 120^\circ\text{C}$)、 P_3 ($120\sim 160^\circ\text{C}$) を持たせることが好ましい。

【0039】本発明において、トナー及びワックスの示差走査熱量計によるDSC曲線の吸熱ピーク温度の測定は、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7やTAインスツルメンツジャパン社製のDSC2920が利用できる。測定は、ASTMD3418-82に準じて行

う。測定試料は、ワックスの場合は $2\sim 5\text{mg}$ 、トナーの場合は $5\sim 10\text{mg}$ を精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 $30\sim 200^\circ\text{C}$ の間で、常温常湿下で一回昇温、降温させて前履歴を取った後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行う。この昇温過程で、温度 $30\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲におけるDSC曲線の吸熱ピークが得られ、ピークトップの温度をピーク温度とする。

【0040】また、本発明に用いるワックス成分のトナー中の含有量は、結着樹脂成分 100 質量部に対して $0.2\sim 20$ 質量部、好ましくは $1\sim 10$ 質量部であることが好ましい。

【0041】 0.2 質量部未満では、ワックスを含有した効果が表れず、高温での耐オフセット性が得られず、また、定着性も低下する。また、 20 質量部を超える場合には、トナー中にワックス成分を均一に分散させることが困難となり、帯電性に影響を与え、またトナーの凝集性が高くなり、現像性が悪化し、更に不良帯電によるカブリも増加する。

【0042】更に、該ワックスの 25°C における針入度は 10mm 未満であることが好ましい。より好ましくは、ワックスAは 10mm 未満であり、ワックスBは 7mm 未満であり、ワックスCは 5mm 未満である。針入度が 10mm 以上では、高温における耐オフセット性能を悪化させ、更にはトナーの粉体流動性や凝集性に悪影響を及ぼし、フェーディング現象やカブリ等が悪化しやすい。

【0043】ワックスの針入度は、JISK2207に準じて測定される。具体的には、直径約 9° の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させたときの深さを 0.1mm の単位で表した数値である。なお、試験条件は試料温度 25°C 、荷重 100g 、貫入時間 5 秒である。

【0044】該ワックスは、GPCにより測定される数平均分子量 (M_n) がポリエチレン換算で $100\sim 3000$ であることが好ましい。より好ましくは、ワックスAは $100\sim 1000$ であり、ワックスBは $500\sim 1500$ であり、ワックスCは $700\sim 3000$ である。

【0045】 M_n が 100 未満では、離型効果を十分に得ることが困難となり、またトナー中に分散させることも困難となる。また、 M_n が 3000 を超える場合には、定着性に悪影響を及ぼすため、好ましくない。

【0046】本発明におけるワックスの分子量の測定は、以下の方法により行った。

【0047】＜ワックスのGPC測定条件＞

- ・装置：GPC-150C（ウォータース社製）
- ・カラム：GMH-HT（東ソー社製） $\times 2$
- ・温度： 135°C
- ・溶媒：o-ジクロロベンゼン（ 0.1% アイオノール添加）
- ・流速： $1.0\text{ml}/\text{min}$

・試料：濃度0.15質量%の試料を0.4ml注入以上の条件で測定し、試料の分子量換算にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線をする。更に、ワックスの分子量は、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式で換算することによって算出される。

【0048】本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；又は、それらのブロック共重合体；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレンシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪族エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、或いは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カウナビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、或いは更に長鎖のアルキル基を有するアルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪族ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' -ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' -ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0049】好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン；

高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン；低圧下でチーグラ触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン；放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス；ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法等により合成される合成炭化水素ワックス；炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシル基の如き官能基やエステル結合を有する炭化水素系ワックス；炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物；これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーでグラフト変性したワックスが挙げられる。特に好ましく用いられるのは、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、ポリエチレンワックスである。

【0050】また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

【0051】特に好ましく用いられるワックスは、DSC曲線の60～90℃の温度領域に吸熱ピークを持つワックスAとしてはパラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、ポリオレフィンワックス、またはアルコールワックス、エステルワックス、脂肪酸ワックス等の官能基を有するワックスであり、DSC曲線の90～120℃の温度領域に吸熱ピークを持つワックスBとしてはフィッシュアトロブシュワックス、エチレンを主成分とするエチレン共重合体ワックス、メタロセン触媒によるポリプロピレンワックス、メタロセン触媒によるエチレン・プロピレン共重合体ワックスまたはポリエチレンワックスであり、DSC曲線の120～160℃の温度領域に吸熱ピークを持つワックスCとしてはフィッシュアトロブシュワックスまたはポリオレフィンワックスである。また、ワックスAとして好ましいポリオレフィンワックスは、ポリエチレンワックス、エチレン・ α -オレフィン共重合体ワックス等であり、ワックスCとして好ましいポリオレフィンワックスは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エチレン・プロピレン共重合体ワックス等である。

【0052】本発明においては、DSC最大吸熱ピーク温度の異なるワックス成分をより均一にトナー中に分散させるという観点から、予め2種類以上または3種類のワックスA、B、Cを溶剤中で結着樹脂と混合；分散させてから用いることが好ましい。特に、バインダー製造時にワックス成分と高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好まし

い。予めワックス成分と高分子量成分を混合しておくことで、マイクロ領域での相分離が緩和され、高分子量成分を再凝集させず、低分子量成分との良好な分散状態が得られる。3種類のワックスを予め熔融状態で混合させ、均一にトナー中に分散することにより、高度な定着性、耐オフセット性、定着部材汚れ防止効果が得られ、また、遊離成分の生成を抑えることができるので、カブリの低減や帯電のコントロール上好ましいものとなる。

【0053】更に、本発明のトナーは、THF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量 3,000~50,000の領域、好ましくは分子量 3,000~30,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量50,000~10,000,000、好ましくは分子量100,000~5,000,000、更に好ましくは100,000~1,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有することが良い。分子量分布において、トナーがこのようなピークを有することによって、定着性、耐オフセット性及び保存性がバランス良く保たれると共に、耐久性、均一帯電性をトナーに付与することができる。

【0054】高分子量成分のピーク分子量が50,000未満の場合、トナーの耐高温オフセット性が十分満足なものとならず、本発明に係るワックス成分の分散性や分散状態の保持が不十分となり、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。一方、ピーク分子量が10,000,000を超える場合には、耐高温オフセット性は良好になるものの、定着性が悪化し、また、トナー製造時における粉砕性が低下して生産性の低下を招くことがある。

【0055】また、低分子量成分のピーク分子量が3,000未満の場合には、ワックス成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帯電も不均一なものとなり現像特性も悪化する場合がある。一方、低分子量成分のピーク分子量が50,000を超えると、該ワックス成分の分散状態はある程度改善され、現像特性は向上するものの定着性が十分なものではなくなり、この場合にもトナー製造時の粉砕性が低下し、生産性の低下を招く。

【0056】このような、トナーの2つの分子量領域に少なくとも一つずつピークを持たせ、トナーのDSC吸熱ピークを60~90℃、90~120℃、120~160℃の温度領域にそれぞれ1つずつ有することで、相乗的に、定着性、耐オフセット性、定着部材汚れ防止を更に良好にする効果が表れる。

【0057】本発明のトナーに上記のような分子量分布を持たせるために、本発明に用いる結着樹脂成分は、THF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量3,000~50,000の領域に少なくとも一つピークを有する低分子量重合体と、分子量5

0,000~10,000,000の領域に少なくとも一つピーク又はショルダーを有する高分子量重合体からなることが好ましい。

【0058】本発明において、トナー又は結着樹脂の、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0059】40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料のTHF溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製、或いは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良い。例えば昭和電工社製のshodexGPCKF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSKgelG1000H (H_N)、G2000H (H_N)、G3000H (H_N)、G4000H (H_N)、G5000H (H_N)、G6000H (H_N)、G7000H (H_N)、TSKguardcolumnの組み合わせを挙げることができる。

【0060】試料は以下のようにして作製する。

【0061】試料をTHFに入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への試料の放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45~0.5μm、例えばマイシヨリディスクH-25-5東ソー社製、エキクロディスク25CRゲルマンサイエンスジャパン社製等が利用できる）を通過させたものを、GPCの測定試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0062】本発明に用いられる結着樹脂としては、ビニル系樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。中でもビニル系樹脂とポリエステル系樹脂が帯電性や定着性で好ましい。

【0063】ビニル系樹脂として、例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、

p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体； α 、 β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、アングリカ酸等のアクリル酸及びその α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物が挙げられる。これらのビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0064】これらの中でもスチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【0065】また、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体又は共重合体であってもよい。

【0066】芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物として例えば、エ

チレンジグリコールジアクリレート、1, 3-ブチレンジグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートの代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#400ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール#600ジアクリレート、ジプロピレンジグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートの代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートの代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0067】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートの代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0068】これらの架橋剤は、単独もしくは混合して用いられ、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01~10質量部(さらに好ましくは0.03~5質量部)用いることができる。

【0069】これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0070】本発明において、ビニル系モノマーの単重合体又は共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等を、必要に応じて前述した結着樹脂に混合して用いることができる。

【0071】2種以上の樹脂を混合して、結着樹脂として用いる場合、より好ましい形態としては分子量の異なるものを適当な割合で混合するのが好ましい。

【0072】結着樹脂のガラス転移温度は好ましくは45~80℃、より好ましくは55~70℃であり、数平均分子量(Mn)は2,500~50,000、重量平

均分子量 (Mw) は10,000~1,000,000であることが好ましい。

【0073】ビニル系重合体又は共重合体からなる結着樹脂を合成する方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法の如き重合法が利用できる。カルボン酸モノマー又は酸無水物モノマーを用いる場合には、モノマーの性質上、塊状重合法又は溶液重合法を利用することが好ましい。

【0074】塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を早めることで、低分子量の重合体を得ることもできるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。

【0075】溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また重合開始剤の量や反応温度を調節することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物の中で低分子量体を得るときには好ましい。

【0076】溶液重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコールまたはベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合にはキシレン、トルエンまたはクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70~230℃で行うのが良い。溶液重合においては溶媒100質量部に対してモノマー30~400質量部で行うのが好ましい。更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体をよく混合できる。

【0077】高分子量成分やゲル成分を得る重合法としては、乳化重合法や懸濁重合法が好ましい。

【0078】このうち、乳化重合法は水にほとんど不溶のモノマーを乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること、の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として他の方法に比較して有利である。

【0079】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になりやすく、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要であるので懸濁重合の方が簡便な方法である。

【0080】懸濁重合においては、水系媒体100質量部に対して、モノマー100質量部以下(好ましくは10~90質量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール

部分ケン化物またはリン酸カルシウムが用いられる。一般に水系媒体100質量部に対して、0.05~1質量部の分散剤が用いられる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用する重合開始剤及び目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。重合開始剤としては、水に不溶あるいは難溶のものであれば用いることが可能である。

【0081】重合開始剤としては、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーピバレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ- α -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、ジエチレングリコール-ビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられ、これらが単独あるいは併用して使用できる。その使用量はモノマー100質量部に対し、0.05質量部以上(好ましくは0.1~1.5質量部)の割合で用いられる。

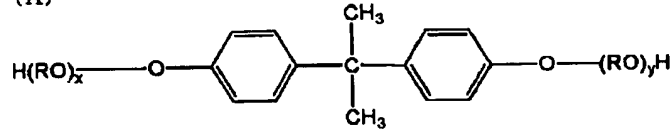
【0082】結着樹脂としては、以下に示すポリエステル樹脂も好ましい。

【0083】ポリエステル樹脂は、全成分中45~55mol%がアルコール成分であり、55~45mol%が酸成分である。

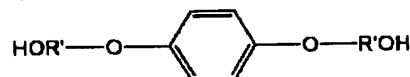
【0084】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオ

19

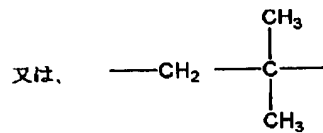
ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記
(A)



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。) また、(B)式で示されるジオール※



(式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$



※ル類;

【0086】

【化2】

を示す。)

が挙げられる。

【0087】2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル; コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル; n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸の如きアルケニルコハク酸もしくはアルキルコハク酸類又はその無水物、低級アルキルエステル; フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0088】架橋成分としても働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0089】3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロピントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

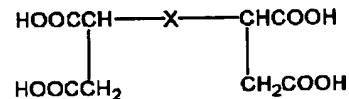
【0090】3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカル

ルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル; 次の(C)式

【0091】

【化3】

(C)



(式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5~30のアルキレン基又はアルケニレン基)で表されるテトラカルボン酸及びこれらの無水物、低級アルキルエステルの如き多価カルボン酸及びその誘導体が挙げられる。

【0092】特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては前記(A)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、コハク酸、n-ドデセニルコハク酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸類; トリメリッ

ト酸又はその無水物のトリカルボン酸類が挙げられる。

【0093】これらの酸成分及びアルコール成分から得られたポリエステル樹脂を結着樹脂として使用した熱ローラー定着用トナーとして定着性が良好で、耐オフセット性に優れているからである。

【0094】ポリエステル樹脂の酸価は好ましくは90 mg KOH/g 以下、より好ましくは50 mg KOH/g 以下であり、OH価は好ましくは50 mg KOH/g 以下、より好ましくは30 mg KOH/g であることが良い。これは、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帯電特性において環境依存性が大きくなるためである。

【0095】ポリエステル樹脂のガラス転移温度は好ましくは50～75℃、より好ましくは55～65℃であり、更に数平均分子量(Mn)は好ましくは1,500～50,000、より好ましくは2,000～20,000であり、重量平均分子量(Mw)は好ましくは6,000～100,000、より好ましくは10,000～90,000であることが良い。

【0096】本発明のトナーは、その帯電性を更に安定化させるために、必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法があり、結着樹脂100質量部当り0.1～10質量部、好ましくは0.5～5質量部使用するのが好ましい。

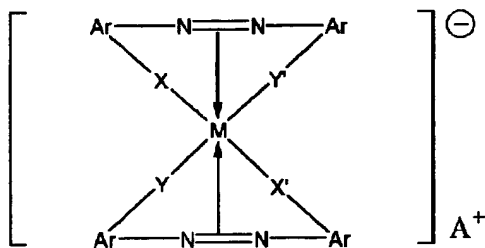
【0097】荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0098】トナーを負荷電性にする負荷電性制御剤として、例えば有機金属錯体又はキレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。金属錯体型モノアゾ化合物としては、特公昭41-20153号公報、同42-27596号公報、同44-6397号公報、同45-26478号公報などに記載されているモノアゾ染料の金属錯体などがある。特に分散性、帯電性などの面から、下記一般式(D)で表される金属錯体型モノアゾ化合物であることが好ましく、中でも中心金属が鉄である金属錯体型モノアゾ化合物を用いることが好ましい。

【0099】

【化4】

(D)



(式中、Mは配位中心金属を表し、Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Ti又はAlである。Arはアリール基であり、フェニル基又はナフチル基であり、置換基を有してもよい。この場合の置換基とは、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基および炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基である。X、X'、Y、Y'は-O-、-CO-、-NH-、-NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)である。A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。)

【0100】他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、その無水物、又はそのエステル類、又は、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

【0101】トナーを正荷電性にする正荷電性制御剤としては、ニグロシン及びニグロシンの脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、の如き四級アンモニウム塩、及びホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート；グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が挙げられ、これらを単独で或いは2種類以上組み合わせる用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。

【0102】本発明のトナーに流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシラン化合物、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ等がある。これらを単独あるいは併用して用いても良い。

【0103】好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカであるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃²⁻等の製造残渣の少な

10

20

30

40

50

い乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン、他のハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0104】その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2 μ mの範囲内であることが好ましく、特に好*

AEROSIL (日本アエロジル社)

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDKN20 (WACKER-CHEMIE GMBH 社)

D-C Fine Silica (ダウコーニング Co. 社)

Fransol (Fransil 社)

【0107】更には、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0108】疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応或いは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリ

コンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0109】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロモトリジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノ

*ましくは、0.002~0.2 μ mの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0105】ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0106】

130

200

300

380

TT600

MOX170

MOX80

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

T30

T40

シリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。

【0110】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度が30~1000 mm^2/s のものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロロフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。これらは1種或いは2種以上の混合物で用いられる。

【0111】シリコンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカ微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いても良い。

【0112】流動性向上剤は、BET法で測定した窒素

25

吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対して流動性向上剤0.01~8質量部、好ましくは0.1~4質量部使用するのが良い。

【0113】本発明のトナーには、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の外部添加剤を添加しても良い。例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子等である。

【0114】例えば、テフロン（登録商標）、ステアリン酸、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像剤向上剤として少量用いることもできる。

【0115】トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体などは、トナー100質量部に対して0.1~5質量部、好ましくは0.1~3質量部使用するのが良い。

【0116】本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができ、二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものが使用可能である。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物などの平均粒

径 $20\sim300\mu\text{m}$ の粒子が使用される。

【0117】それらのキャリア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き樹脂を付着または被覆させたものが好ましく使用される。

【0118】本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねる。磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、或いは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0119】具体的には、磁性材料としては、四三酸化鉄（ Fe_3O_4 ）、三二酸化鉄（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉄亜鉛（ ZnFe_2O_4 ）、酸化鉄イットリウム（ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ）、酸化鉄カドミウム（ CdFe_2O_4 ）、酸化鉄ガドリニウム（ $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ）、酸化鉄銅（ CuFe_2

26

O_4 ）、酸化鉄鉛（ $\text{PbFe}_{11}\text{O}_{19}$ ）、酸化鉄ニッケル（ NiFe_2O_4 ）、酸化鉄ニオジム（ NdFe_2O_3 ）、酸化鉄バリウム（ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）、酸化鉄マグネシウム（ MgFe_2O_4 ）、酸化鉄ランタン（ LaFeO_3 ）、鉄粉（Fe）、コバルト粉（Co）、ニッケル粉（Ni）等が挙げられる。上述した磁性材料を単独で或いは2種以上組み合わせる使用とする。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は γ -三二酸化鉄の微粉末である。

【0120】これら磁性材料の形状としては、八面体、六面体、球状、針状、鱗片状などがあるが、八面体、六面体、球状等の異方性の少ないものが好ましい。等方性の形状を有するものは、本発明に用いる結着樹脂やワックスに対しても良好な分散性を達成できるからである。

【0121】また、これらの強磁性体は平均粒径が $0.05\sim2\mu\text{m}$ で、 795.8kA/m 印加での磁気特性が抗磁力 $1.6\sim12.0\text{kA/m}$ 、飽和磁化 $50\sim200\text{Am}^2/\text{kg}$ （好ましくは $50\sim100\text{Am}^2/\text{kg}$ ）、残留磁化 $2\sim20\text{Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。

【0122】結着樹脂100質量部に対して、磁性体10~200質量部、好ましくは20~150質量部使用するのが好ましい。10質量部未満ではトナーの搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にムラが生じ、画像ムラとなる傾向があり、更に現像剤の帯電の過剰な上昇に起因する画像濃度の低下が生じやすくなる。また、200質量部を超える場合には現像剤の帯電が十分には得られなくなるために、画像濃度の低下が生じやすくなる。

【0123】本発明のトナーに使用できる非磁性の着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料として、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザレンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは結着樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部の添加量が良い。また、同様に染料が用いられ、例えば、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.3~10質量部の添加量が良い。

【0124】本発明のトナーは、トナー構成材料をヘンシェルミキサー又はボールミルの如き混合機により十分混合してから、ロール、ニーダー及びエクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎及び厳密な分級を行うことにより生成することができる。更に必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機によりトナー粒子と十分混合し、トナーを得ることができる。

【0125】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディグミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ローラミル、ミキシングローラ、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）等が挙げられる。粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられる。分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシャー、スピーディッククラッシャー（セイシン企業社製）；ターボクラッシャー（日新エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボフレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄工業社製）；ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられる。また、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（見栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社製）；パイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0126】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これは、本発明を何ら限定するものではない。「部」は「質量部」を意味する。

【0127】＜実施例1＞四つ口フラスコ内にキシレン300部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させ、この還流下でスチレン68.8部、アクリル酸n-ブチル18部、マレイン酸モノブチル9.2部、及びジ-tert-ブチルパーオキサイド1.8部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持して重合を完了し、脱溶剤して重合体L1を得た。この重合体L1のGPC測定を行ったところ、ピーク分子量13000であった。

【0128】次に、四つ口フラスコ内に脱気水180部

とポリビニルアルコールの2質量%水溶液20部を投入した後、スチレン74.9部、アクリル酸n-ブチル20部、マレイン酸モノブチル5.0部、及び2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.2部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。フラスコ内を十分に窒素で置換した後、90℃まで昇温して重合を開始した。24時間同温度に保持して重合を完了し、重合体H1を得た。その後重合体H1を濾別し、乾燥した後、GPC測定を行ったところ、ピーク分子量81万であった。

【0129】ワックス成分としては、表1に示すパラフィンワックスW1〔DSC最大吸熱ピーク75℃、針入度(25℃)6.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)390〕3.0部と、ポリエチレンワックスW2〔DSC最大吸熱ピーク102℃、針入度(25℃)2.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)820〕2.0部と、ポリプロピレンワックスW3〔DSC最大吸熱ピーク143℃、針入度(25℃)0.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)1010〕3.0部とを準備した。

【0130】これらのワックス成分(7部)と、先に述べた重合体H1(30部)をキシレン溶液中で予備溶解し、更に重合体L1(70部)を加えて混合し、溶解させた後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷却固化した後、粉碎し、トナー用樹脂・ワックス原材料とした。

【0131】上記トナー用樹脂・ワックス原材料108部、球形磁性酸化鉄90部、モノアゾ金属錯体(負荷電制御剤)2部をヘンシェルミキサーで混合し、これを130℃に加熱された二軸エクストルーダーで熔融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎した後、得られた粉碎物を風力分級し、重量平均径6.7μmの分級粉を得た。この分級粉100部に対し、疎水化処理シリカ微粉体1.2部を乾式混合外添し、トナーT1を得た。トナーT1のDSCチャートを図1に示す。

【0132】＜実施例2＞ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を3.5部、ポリエチレンワックスW2を1部、ポリプロピレンワックスW3を3.5部とし、樹脂・ワックス原材料108部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT2を得た。

【0133】＜実施例3＞ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を1.5部、ポリエチレンワックスW2を3部、ポリプロピレンワックスW3を1.5部とし、予め結着樹脂と予備混合せずに、重合体H1、L1のみを混合した結着樹脂や他の構成材料と同時にヘンシェルミキサーで混合した以外は実施例1と同様にして、トナーT3を得た。

【0134】＜実施例4＞ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW4〔DSC最大吸熱ピーク6

6℃、針入度(25℃)7.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)330]を2部、ポリエチレンワックスW2を2.5部、ポリプロピレンワックスW3を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT4を得た。

【0135】<実施例5>ワックス成分として、表1に示すフィッシャートロブシュワックスW5[DSC最大吸熱ピーク86℃、針入度(25℃)5.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)520]を3.5部、フィッシャートロブシュワックスW6[DSC最大吸熱ピーク106℃、針入度(25℃)1.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)850]を2部、ポリプロピレンワックスW3を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料108部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT5を得た。

【0136】<実施例6>ワックス成分として、表1に示すポリエチレンワックスW7[DSC最大吸熱ピーク80℃、針入度(25℃)6.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)400]を2部、ポリエチレンワックスW8[DSC最大吸熱ピーク95℃、針入度(25℃)4.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)720]を3部、ポリプロピレンワックスW3を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料107.5部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT6を得た。

【0137】<実施例7>ワックス成分として、表1に示すアルコールワックスW9[DSC最大吸熱ピーク78℃、針入度(25℃)3.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)410]を2.5部、ポリエチレンワックスW2を2部、ポリエチレンワックスW10[DSC最大吸熱ピーク127℃、針入度(25℃)1.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)890]を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT7を得た。

【0138】<実施例8>ワックス成分として、表1に示すフィッシャートロブシュワックスW11[DSC最大吸熱ピーク73℃、針入度(25℃)6.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)360]を3.0部、フィッシャートロブシュワックスW6を0.5部、ポリプロピレンワックスW3[DSC最大吸熱ピーク143℃、針入度(25℃)1.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)840]を2.0部とし、樹脂・ワックス原材料を105.5部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT8を得た。

【0139】<実施例9>ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を2.5部、エチレン・ブ

ロピレン共重合体ワックスW13[DSC最大吸熱ピーク105℃、針入度(25℃)1.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)980]を5部とし、樹脂・ワックス原材料107.5部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT9を得た。

【0140】<実施例10>ワックス成分として、表1に示すフィッシャートロブシュワックスW11を2.5部、無水マレイン酸で変性したポリエチレンワックスW14[DSC最大吸熱ピーク96℃、針入度(25℃)2.5mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)930]を2部、ポリプロピレンワックスW3を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT10を得た。

【0141】<比較例1>ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW15[DSC最大吸熱ピーク57℃、針入度(25℃)9.0mm、GPCにより測定された数平均分子量(ポリエチレン換算)330]を2.5部、ポリエチレンワックスW2を2部、ポリプロピレンワックスW3を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT11を得た。

【0142】<比較例2>ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を2.5部、ポリエチレンワックスW10を2部、ポリプロピレンワックスW3を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT12を得た。

【0143】<比較例3>ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を2.5部、ポリエチレンワックスW2を2部、フィッシャートロブシュワックスW6を2.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT13を得た。

【0144】<比較例4>ワックス成分として、表1に示すポリエチレンワックスW2を3.5部、ポリプロピレンワックスW3を3.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT14を得た。

【0145】<比較例5>ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を3.5部、ポリプロピレンワックスW3を3.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT15を得た。

【0146】<比較例6>ワックス成分として、表1に示すパラフィンワックスW1を3.5部、ポリエチレンワックスW2を3.5部とし、樹脂・ワックス原材料を107部とした以外は実施例1と同様にして、トナーT16を得た。

【0147】

【表1】

実施例及び比較例に用いたワックス及びそのDSC吸熱ピーク

ワックスA										ワックスB						ワックスC						トナー	
No.	最大吸熱ピーク	針入度 (mm)	数平均分子量	組成	部数	No.	最大吸熱ピーク	針入度 (mm)	数平均分子量	組成	部数	No.	最大吸熱ピーク	針入度 (mm)	数平均分子量	組成	部数	No.	最大吸熱ピーク				
実施例 1	W1	75℃	6.5	990	アクリル	3.0	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	2.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T1	83・104・140℃				
実施例 2	W1	75℃	6.5	990	アクリル	3.5	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	1.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T2	82・104・141℃				
実施例 3	W1	75℃	6.5	990	アクリル	1.5	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	3.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T3	83・103・142℃				
実施例 4	W4	66℃	7.0	990	アクリル	2.0	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	2.5	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T4	67・103・142℃				
実施例 5	W5	86℃	5.0	520	アクリル・ ポリブチレン	3.5	W6	106℃	1.5	850	アクリル・ ポリブチレン	2.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T5	67・105・142℃				
実施例 6	W7	80℃	6.5	400	ポリブチレン	2.0	W8	95℃	4.5	720	ポリブチレン	3.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T6	76・96・143℃				
実施例 7	W9	78℃	3.0	410	アクリル	2.5	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	2.0	W10	127℃	1.0	890	ポリブチレン	T7	79・102・128℃				
実施例 8	W11	73℃	6.0	960	アクリル・ ポリブチレン	3.0	W6	106℃	14.5	850	アクリル・ ポリブチレン	0.5	WS	143℃	1.5	1010	ポリブチレン	T8	74・143℃				
実施例 9	W1	76℃	6.5	990	アクリル	2.5	-	-	-	-	-	-	W13	105℃	1.0	980	ポリブチレン・ 共重合体	T9	78・105・140℃				
実施例 10	W11	73℃	6.0	960	アクリル・ ポリブチレン	2.5	W14	96℃	2.5	990	無水リン酸変性ポリブチレン	2.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T10	74・122・140℃				
比較例 1	W15	57℃	9.0	330	アクリル	2.5	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	2.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T11	58・101・142℃				
比較例 2	W1	75℃	6.5	990	アクリル	2.5	W10	127℃	1.0	890	ポリブチレン	2.0	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T12	77・129・141℃				
比較例 3	W1	75℃	6.5	990	アクリル	2.5	W8	95℃	4.5	720	ポリブチレン	2.0	W6	106℃	1.5	850	アクリル・ ポリブチレン	T13	80・98℃				
比較例 4	-	-	-	-	-	-	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	3.5	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T14	103・140℃				
比較例 5	W1	75℃	6.5	990	アクリル	3.5	-	-	-	-	-	-	WS	143℃	0.5	1010	ポリブチレン	T15	76・142℃				
比較例 6	W1	75℃	6.5	990	アクリル	3.5	W2	102℃	2.0	820	ポリブチレン	3.5	-	-	-	-	-	T16	82・103℃				

【0148】[評価]上記実施例及び比較例のトナーT1～T16について、市販のレーザービームプリンターLB P-930 (キヤノン製)を以下の構成に改造し、下記条件でプリントアウト試験を実施した。トナー切れに際しては、カートリッジ上部のトナー容器部分に切り込みを設け、そこからトナーを補給することによってプリントアウト試験を続けた。一次帯電を-670Vとして

静電潜像を形成し、感光ドラムと現像剤担持体(磁石内包)上の現像剤層とが非接触となるように間隙(290μm)を設定し、交流バイアス(f=2000Hz;Vpp=1600V)及び直流バイアス(Vdc=-500V)として現像ドラムに印加した。プリントアウトの速度は、毎分40枚(A4横)となるように改造した。【0149】得られた画像を下記の項目について評価し

た。これらの結果については、表2にまとめて記した。

【0150】(1) 画像濃度

画像濃度は、高温高湿(32.5℃, 相対湿度80%)及び低温低湿(15℃, 相対湿度10%)の各々の環境下で、通常の複写機用普通紙(75g/m²)に20000枚プリントアウト終了時の画像濃度維持を測定することにより評価した。画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0151】(2) カブリ

カブリは、リフレクトメーター(東京電色(株)製)を用いて、あらかじめプリント前の転写紙の白色度(%)を測定し、低温低湿環境下(15℃, 10%RH)において通常の複写機用普通紙(75g/m²)に10000枚耐久プリントアウトを行った後のベタ白画像をプリント後の転写紙の白色度(%)との比較からカブリを算出した。

【0152】(3) 定着性

定着性は、評価紙として表面が粗い厚紙(90g/m²)を用い、 4.9×10^{-3} MPaの荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)の最悪値で評価した。なお定着時は定着機の温調温度を通常の設定温度より10℃下げて行った。

◎(優): 5%未満

○(良): 5~10%

△(可): 10~15%

×(不良): 15%以上

【0153】(4) 定着部材(加圧ローラー、加熱ローラー、紙搬送コロ部材)汚れ

定着部材汚れは、評価紙として炭酸カルシウムやタルク等を25質量%含む紙を用い、低温低湿環境下(15℃, 10%RH)において500000枚プリントアウト

ト終了時の定着器内部材及び画像へのトナー汚れの程度を目視で評価した。

◎(優): 定着部材に汚れはなく、画像にも汚れはない。

○(良): 定着部材に汚れはほとんどなく、画像には汚れはない。

△(可): 定着部材には汚れがあるが、画像には汚れはない。

×(不良): 定着部材に汚れがあり、画像にも汚れがある。

【0154】(5) 耐オフセット性

耐オフセット性は、半面ベタ黒のサンプル画像をプリントアウトし、印字されていないベタ白部への画像上の汚れの程度により評価した。試験紙として複写機用普通紙(64g/m²)を使用した。なお定着時は定着機の温調温度を通常の設定温度より20℃上げ、プリントアウトの速度は、毎分10枚(A4横)となるように改造して行った。

◎(優): 未発生

○(良): ほとんど発生せず

△(可): 若干発生(実用上問題がない)

×(不良): 汚れている

【0155】(6) 耐ブロッキング性

耐ブロッキング性は、20gのトナーを100ccのポリカップに入れ、50℃で3日間放置した後、目視で評価した。

◎(優): 凝集物は見られない。

○(良): 凝集物が見られるが、容易に崩れる。

△(可): 凝集物が見られるが、ポリカップを振れば崩れる。

×(不良): 凝集物を掴むことができ、容易に崩れない。

【0156】

【表2】

	評価トナー	画像濃度				耐擦性(%)		定着性	定着部材 汚れ	耐お ット性	耐フロッ ピング性
		高温高温		低温低温		低温低温					
		初期	20000 枚後	初期	20000 枚後	初期	20000 枚後				
実施例 1	T1	1.45	1.42	1.46	1.45	0.6	1.4	◎	◎	◎	◎
実施例 2	T2	1.44	1.43	1.46	1.44	0.8	1.8	◎	○	◎	○
実施例 3	T3	1.43	1.39	1.44	1.41	1.5	1.7	○	◎	○	◎
実施例 4	T4	1.45	1.34	1.45	1.40	0.8	1.6	◎	○	○	○
実施例 5	T5	1.45	1.40	1.45	1.42	1.0	1.5	○	○	○	◎
実施例 6	T6	1.44	1.42	1.43	1.42	0.9	1.8	○	◎	◎	○
実施例 7	T7	1.45	1.41	1.44	1.41	1.2	1.7	◎	◎	○	○
実施例 8	T8	1.44	1.40	1.42	1.40	1.0	2.1	○	△	○	○
実施例 9	T9	1.45	1.42	1.43	1.41	0.9	2.2	○	△	○	○
実施例 10	T10	1.45	1.39	1.44	1.40	1.3	2.5	○	△	○	○
比較例 1	T11	1.38	1.06	1.41	1.39	2.3	3.1	○	○	△	×
比較例 2	T12	1.43	1.22	1.43	1.40	2.4	3.4	○	×	○	○
比較例 3	T13	1.32	1.32	1.38	1.33	1.7	2.7	○	○	×	○
比較例 4	T14	1.24	1.24	1.42	1.39	2.0	3.4	×	△	○	◎
比較例 5	T15	1.42	1.39	1.45	1.41	1.5	2.9	○	×	○	○
比較例 6	T16	1.43	1.30	1.44	1.42	1.6	2.9	○	○	×	○

【0157】

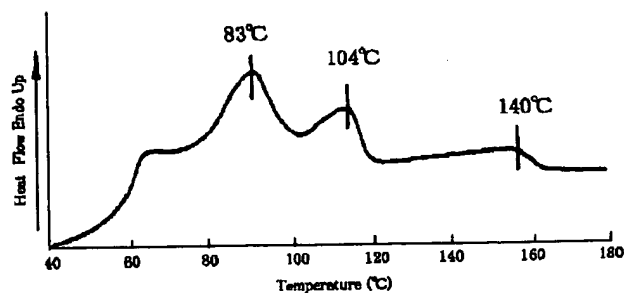
* きる。

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
 定着性と耐オフセット性に優れ、且つ、長期の耐久を行
 っても定着部材等へ付着しにくいトナーを得ることがで*

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に記載のトナーT1のDSC
 チャートを示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小沼 努
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 山崎 克久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 平塚 香織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 2H005 AA06 CA13 CA14 EA03 EA06
EA07 EA10